

CEMENTOS BELÍTICOS: CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE HIDRATACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y MICROANÁLISIS DE RAYOS X

SARA GOÑI Y ANA GUERRERO

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN "EDUARDO TORROJA" (CSIC)

M^a PAZ LORENZO

FACULTAD DE FARMACIA. UNIVERSIDAD DE SAN PABLO (CEU)

En este trabajo se presenta la caracterización microscópica de dos tipos de cementos belíticos de cenizas volantes (CBCV) y sus productos de hidratación, por medio de microscopía electrónica de barrido, microanálisis cuantitativo por energía dispersa de rayos X y difracción de rayos X. Los cementos se sintetizaron a partir de cenizas volantes de la combustión de carbón, de alto contenido en cal, empleando una ruta de síntesis de baja energía basada en la obtención de fases precursoras del cemento mediante un tratamiento hidrotermal de las cenizas en agua (CBCV-2-A) y una disolución de NaOH 1M (CBCV-2-N). La hidratación ha sido estudiada durante 180 días a la temperatura de 21° C y humedad relativa >95%. Los resultados mostraron una incorporación importante de Al en el gel C-S-H así como otros elementos minoritarios, con una composición cercana a la de la tobermorita sustituida por aluminio. El gel C-S-H formado durante la hidratación del cemento belítico (CBCV-A) es más estable durante el tiempo de hidratación que el gel formado en el caso del cemento CBCV-N. Trazas de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se forman durante la hidratación de estos cementos.

1. Introducción

Hay numerosos estudios sobre los productos de reacción del cemento portland con agua. Entre estos productos, el silicato

cálcico hidratado, gel (C-S-H), es el que más atención ha recibido y recibe debido a sus características estructurales. Este gel tiene una gran superficie específica y, por lo tanto, una gran capacidad de formar enlaces,

responsables de las propiedades mecánicas de los cementos portland y sus derivados.

Sin embargo, hay bastante menos información disponible sobre los productos de hidratación de los cementos belíticos, en particular, del tipo de gel C-S-H formado en el caso de los cementos belíticos de cenizas volantes (CBCV). El interés de este tipo de cementos es debido a sus propiedades tecnológicas así como a sus ventajas medioambientales.

Los cementos belíticos, obtenidos a partir de cenizas volantes como materia prima secundaria, contribuyen al desarrollo sostenible del sector de la construcción. El alto contenido en CaO en el caso de las cenizas tipo ASTM clase C implica una reducción extra de las emisiones de CO₂ en comparación con las emisiones de un clínker de cemento portland tradicional. Además, la energía del proceso de fabricación disminuye drásticamente (800°C vs 1450°C). La energía del proceso de molienda se elimina. Las materias primas naturales se conservan y los residuos y sus vertederos se eliminan (1-5).

Las principales propiedades de estos cementos son las siguientes: (I) lenta velocidad de hidratación, por lo que el calor se libera también lentamente, evitándose los problemas de retracción; (II) poca formación de portlandita, por lo que se asegura una excelente durabilidad en aquellos ambientes agresivos en los que se produzcan reacciones expansivas con la portlandita y (III) bajo pH de la fase acuosa contenida en los poros (FAP). En base a estas propiedades, las principales aplicaciones de estos cementos son en la construcción de presas y para el confinamiento de residuos industriales en general y radioactivos en particular (6-12).

Debido a estas ventajas, en nuestro laboratorio estamos investigando ampliamente con estos cementos belíticos en los que como materia prima se utilizan cenizas volantes de la combustión del carbón de alto y bajo contenido en cal de diferentes centrales térmicas españolas.

El principal objetivo de este trabajo es la caracterización microscópica de dos tipos de estos cementos y sus productos de hidratación por medio de microscopía electrónica de barrido, microanálisis cuantitativo de energía dispersa de rayos X y difracción de rayos X.

2. Procedimiento experimental

Ceniza volante de la combustión del carbón, de alto contenido en cal (ASTM clase C) denominada CV-2, ha sido utilizada como materia prima. La ceniza ha sido suministrada por la Central Térmica de Cercs en Cataluña. El carbón que ha utilizado la Central ha sido una mezcla de hulla y lignito (58% importado, 38% de Pedraforca y 4% de Mequinenza (Teruel)). La composición química de la ceniza, determinada según la Norma EN-UNE 196-2, se presenta en la Tabla 1. Como se puede apreciar, la ceniza cumple con los requisitos de la clasificación ASTM clase C y las especificaciones de la Norma EN-UNE 450 (contenidos de SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ inferiores a un 70%), alto contenido en CaO y una relación molar CaO/SiO₂ de 1. Como se puede ver en la Figura 1(a), la composición mineralógica de la ceniza está formada por cal libre (CaO), anhidrita (CaSO₄), cuarzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) y mullita (A₃S₂) (Al₆Si₂O₁₃). El halo amorfo que aparece en la zona angular comprendida entre 15 y 35 corresponde a la parte amorfa de la ceniza.

Los cementos se sintetizaron a partir de cenizas volantes de la combustión de carbón, de alto contenido en cal, empleando una ruta de síntesis de baja energía, basada en la obtención de fases precursoras del cemento mediante un tratamiento hidrotermal de las cenizas en agua (CBCV-2-A) y una disolución de NaOH 1M (CBCV-2-N); más detalles del proceso de fabricación puede consultarse en la bibliografía (1). La composición química de ambos cementos se recoge en la Tabla 1.

Se ha empleado un aditivo comercial, reductor de la demanda de agua (Rheobuild-1000), en una proporción del 2% (por peso de cemento) durante la elaboración de las pastas. La relación agua/cemento ha sido de 0.68 y 0.82 para los cementos CBCV-2-A y CBCV-2-N, respectivamente. Estos cementos demandan una gran cantidad de agua debido, entre otros factores, a su elevada finura (6.4 m²/g y 5.5 m²/g para el CBCV-2-A y CBCV-2-N, respectivamente). El aditivo redujo un 15% la demanda de agua. Después del amasado, se hicieron probetas prismáticas de dimensiones de 1x1x6 cm, que fueron compactadas por vibración. Las probetas se desmoldaron después de 2 días y fueron curadas a 21°C y humedad relativa > 95% en contenedores sellados por un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 180 días. Antes de los estudios de

Figura 1.- Difracción de rayos X de la ceniza volante de partida (CV-2), de los precursores del cemento (TH-2-A y TH-2-N), cementos anhidros (CBCV-2-A y CBCV-2-N) y productos de hidratación formados después de 180 días.

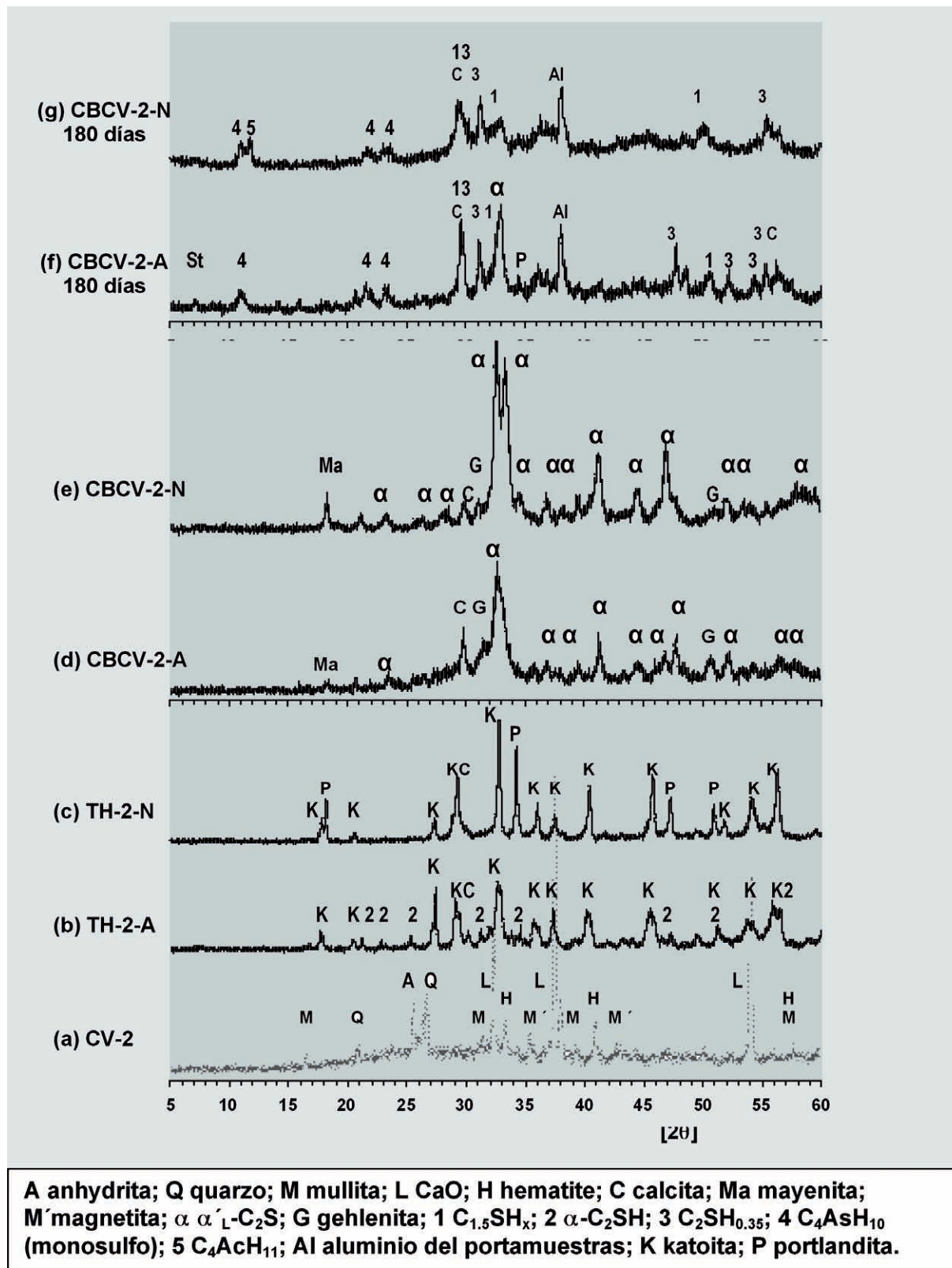


Tabla 1.- Composición química de la ceniza volante (CV-2) y cementos anhidros CBCV-2-A y CBCV-2-N (% en peso).

	PF*	CaO	SiO ₂ (total)	Fe ₂ O ₃ (total)	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ * (reactiva)	BET (m ² /gr)
CV-2	4.0	32.0	32.8	4.2	19.3	2.2	2.8	0.44	1.6	25.2	3
CBCV-2-A	1.4	48.3	28.7	2.3	15.2	1.4	1.7	0.25	0.5	28.6	6.4
CBCV-2-N	2.7	48.3	23.6	3.0	14.4	1.2	1.2	4.5	0.38	23.5	5.5

*PF = pérdida al fuego; *sílice reactiva según la Norma UNE-80-224

caracterización, una parte de las probetas se cortó en piezas monolíticas de alrededor de 10 mm y se secaron a temperatura ambiente en desecadores con gel de sílice hasta peso constante, para eliminar el agua libre (agua evaporable, no combinada) y prevenir la descomposición del gel C-S-H.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X

Los compuestos cristalinos precursores del cemento belítico que se forman cuando la ceniza volante (CV-2) se trata en el reactor a 200°C con agua (Figura 1 (b)) son: katoita (Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈) y α-C₂SH (Ca₂SiO₄.H₂O). En el caso de que la ceniza se trate en medio alcalino (Figura 1 (c)), los precursores del cemento son, portlandita (Ca(OH)₂) y katoita (Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₈).

Los cementos CBCVs se obtuvieron después de calentar los precursores hasta 800°C. Esta temperatura fue considerada como la óptima en un trabajo previo (1).

En el caso del cemento CBCV-2-A (Figura 1 (d)), reflexiones anchas y poco intensas aparecen entre 32-33 grados, correspondientes al α'-L-C₂S (Ca₂SiO₄); gehlenita (C₂AS) (Ca₂Al₂SiO₇), trazas de mayenita (C₁₂A₇) (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) y calcita (Cc) (CaCO₃) también se detectan. Las principales diferencias observadas en el caso del cemento CBCV-2-N (Figura 1 (e)) son las siguientes: (I) intensidad más alta y mejor definición de los picos del α'-L-C₂S (Ca₂SiO₄); (II) contenidos más bajos de calcita y mayores de mayenita.

La ausencia de cal libre en los dos cementos sugiere un 100% de reacción. El contenido de calcita (determinado a

partir de los análisis termogravimétricos) es de 1.1% y 2.3% para el CBCV-2-A y CBCV-2-N, respectivamente.

Es importante destacar la alta finura de ambos cementos (6.4 m²/g y 5.5 m²/g para el CBCV-2-A y CBCV-2-N, respectivamente) que son alcanzadas directamente sin molienda.

La fase α'-L-C₂S obtenida a 800°C proviene del precursor α-C₂SH, en el caso del HT-2-A.

Los productos hidratados, de pobre cristalinidad (Figura 1 (f)) son: mono-sulfoaluminatos cálcicos hidratados (C₄AsH₁₀) ([Ca₂Al(OH)₆H₂O]₂SO₄.5H₂O) de la familia laminar estructural tipo AFm según Taylor (13) y C₂SH_{0.35} (Ca₂SiO₄.0.35H₂O). Alguno de los picos del gel C-S-H a 3.04 Å, 2.79 Å y 1.82 Å (13, 14) podrían estar presentes junto con trazas de portlandita (CH) (Ca(OH)₂).

Las principales diferencias observadas en el caso de los productos hidratados del cemento CBCV-2-N (Figura 1 (g)) son las siguientes: (I) la intensidad de todos los picos del α'-L-C₂S (Ca₂SiO₄) desaparecen casi totalmente sugiriendo una mayor reactividad hacia el agua de este cemento (II) no se detecta portlandita y (III) un doble pico se observa en el espaciado interlaminar del C₄AsH₁₀ centrado en 10.86 y 11.73 de la zona angular 2θ. Esto parece indicar una sustitución SO₄²⁻/CO₃²⁻ debida a la carbonatación parcial del (C₄AsH₁₀) con formación del mono-carboaluminato cálcico hidratado (C₄AcH₁₁) ([Ca₂Al(OH)₆H₂O]₂CO₃.6H₂O).

3.2 Microscopía electrónica de barrido y microanálisis

Se ha hecho un amplio estudio, por microscopía y microanálisis de rayos X, de los principales cristales de la ceniza de

partida CV-2, de los cementos anhidros CBCV-2-A y CBCV-2-N y sus productos hidratados durante 28, 90, y 180 días a la temperatura de 21°C.

3.2.1 Ceniza volante (CV-2) y cementos CBCV-2-W y CBCV-2-N

Las típicas esferas (cenosferas), de diferentes tamaños, de la ceniza volante pueden verse en la Figura 2 (a, b). Láminas de diferentes tamaños y partículas redondeadas se observan en el caso de los cementos CBCV-2-A (Figura 3 (a-c)) y CBCV-2-N (Figura 3 (d-f)).

Los principales resultados de los microanálisis individuales efectuados en diferentes zonas de las muestras se representan en la Figura 4 como relaciones atómicas de Si/Ca vs Al/Ca. En esta imagen se incluyen las relaciones atómicas ideales de los compuestos cristalinos detectados por difracción de rayos X. En el caso de la CV-2, los valores de las relaciones atómicas Al/Ca y Si/Ca se agrupan en la línea diagonal, lo que indica valores similares de ambas relaciones atómicas.

Los valores de Si/Ca de ambos cementos se agrupan entorno a 0.5, el valor teórico de la belita (Ca_2SiO_4) y gellenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$); los de Al/Ca oscilan entre 0.05 y 1, correspon-

Figura 2.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la ceniza de partida (CV-2).

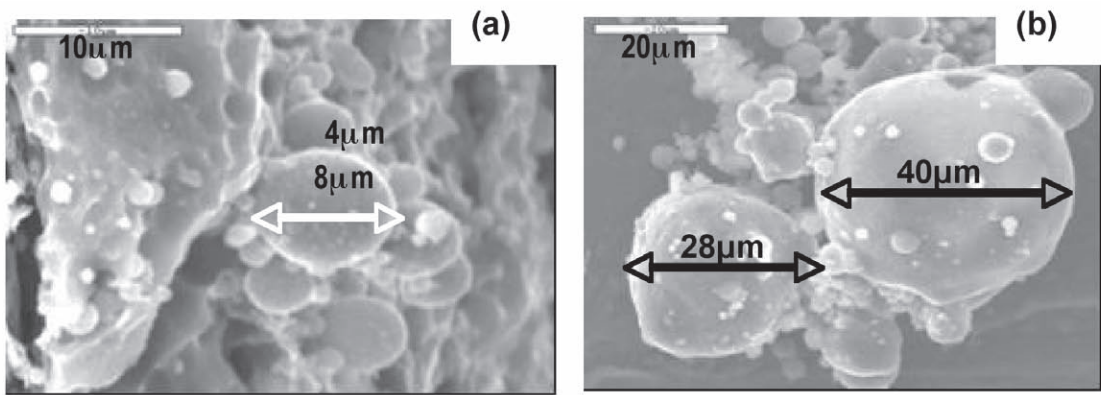
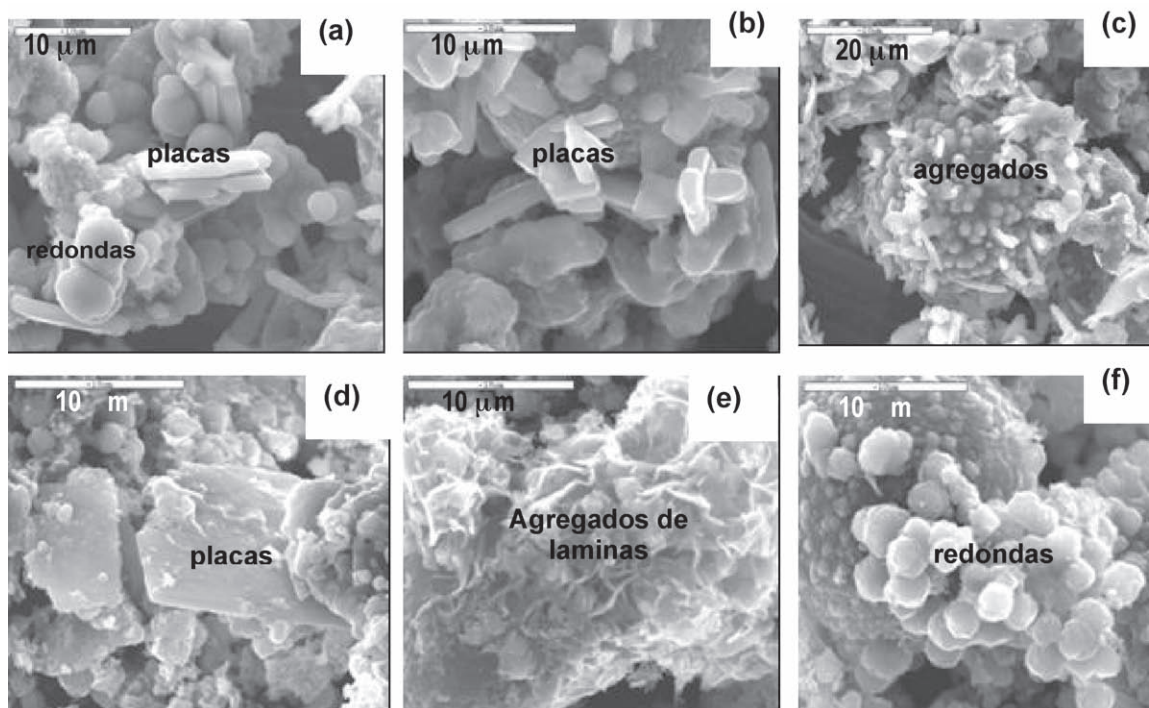


Tabla 2.- Composición media de las principales zonas de los cementos CBCV.

Oxidos (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ total	SO ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Total
CBCV-2-A (20 análisis por EDX)									
placas	35.36	5.64	1.16	1.29	53.43	0.22	2.52	0.39	100.00
redondeadas	27.68	19.59	1.34	2.63	46.11	0.43	2.17	0.18	100.11
CBCV-2-N (20 análisis por EDX)									
placas	28.90	10.75	1.26	1.34	50.47	5.21	1.32	0.29	99.54
redondeadas	26.41	24.81	1.14	1.07	38.94	6.30	1.03	0.00	99.72
Relaciones molares relativas al Ca									
	Si	Al	Fe	S	Ca	Na	K	Mg	
CBCV-2-A									
placas	0.62 (7)	0.12 (6)	0.016 (15)	0.017 (4)	1.00	0.006 (5)	0.057 (9)	0.010 (5)	
redondeadas	0.57 (14)	0.48 (13)	0.022 (15)	0.041 (10)	1.00	0.018 (17)	0.057 (7)	0.005 (1)	
CBCV-2-N									
placas	0.54(13)	0.24 (9)	0.021 (16)	0.018 (12)	1.00	0.20 (14)	0.032 (24)	0.00 (0)	
redondeadas	0.64 (6)	0.71 (12)	0.022 (16)	0.020 (8)	1.00	0.31 (22)	0.033 (26)	0.00 (0)	

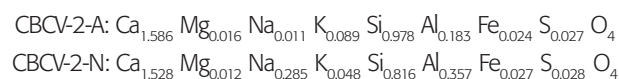
Las desviaciones Standard sobre los dígitos finales están entre paréntesis.

Figura 3.- Imágenes de microscopia electrónica de barrido del cemento anhidro CBCV-2-A (a-c) y CBCV-2-N (d-f).



diendo los más altos a las partículas redondeadas pequeñas de ambos cementos y que se pueden atribuir a la gellenita.

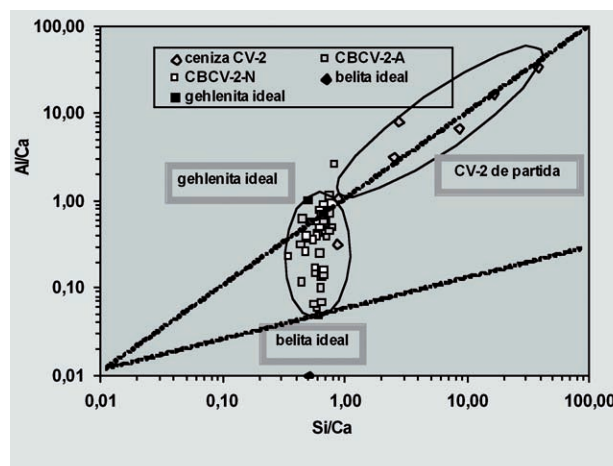
La composición media de los cristales más representativos se muestra en la Tabla 2. A partir de estos resultados, la fórmula unitaria media calculada como Ca_2SiO_4 en el caso de las láminas de ambos cementos son las siguientes:



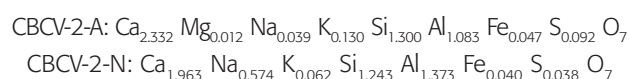
Como se puede ver, la fase belita no es pura; contiene cantidades considerables de otros elementos que proceden de la materia prima, en este caso la ceniza volante. Hay que destacar que, en el caso del cemento CBCV-2-N, el contenido de Al duplica prácticamente al del cemento CBCV-2-A, por el contrario, el de Si es menor.

La diferencia indica una sustitución $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ cercana a 1:1 molar; la diferencia de cargas parece estar neutralizada por Na^+ , cuyo contenido es 26 veces superior que el del cemento CBCV-2-A.

Figura 4.- Relaciones atómicas de Al/Ca vs Si/Ca de la ceniza de partida (CV-2), y cementos anhidros (CBCV-2-A y CBCV-2-N).



La fórmula unitaria media de las partículas redondeadas más pequeñas, se ha calculado según la estequiometría de la gellenita: $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ y sus valores son los siguientes:



De forma similar a la belita, el contenido de Si, Fe y S disminuye y el de Al aumenta en el caso del cemento CBCV-2-N, siendo la diferencia de cargas neutralizada por el Na^+ , cuyo contenido es 15 veces superior al del CBCV-2-A.

Es difícil comparar estos resultados con los encontrados en la bibliografía, ya que las rutas de síntesis de la belita son muy diferentes. Por ejemplo, en nuestro caso, la temperatura de formación ha sido de 800°C donde la fusión de fases no se produce (hecho a tener en cuenta ya que en el fundido se favorece la difusión y sustitución iónica). Esto significa que la inclusión de otros elementos diferentes al Si y Ca en la belita, se produce durante el tratamiento hidrotermal previo de la ceniza, donde se forman las fases precursoras.

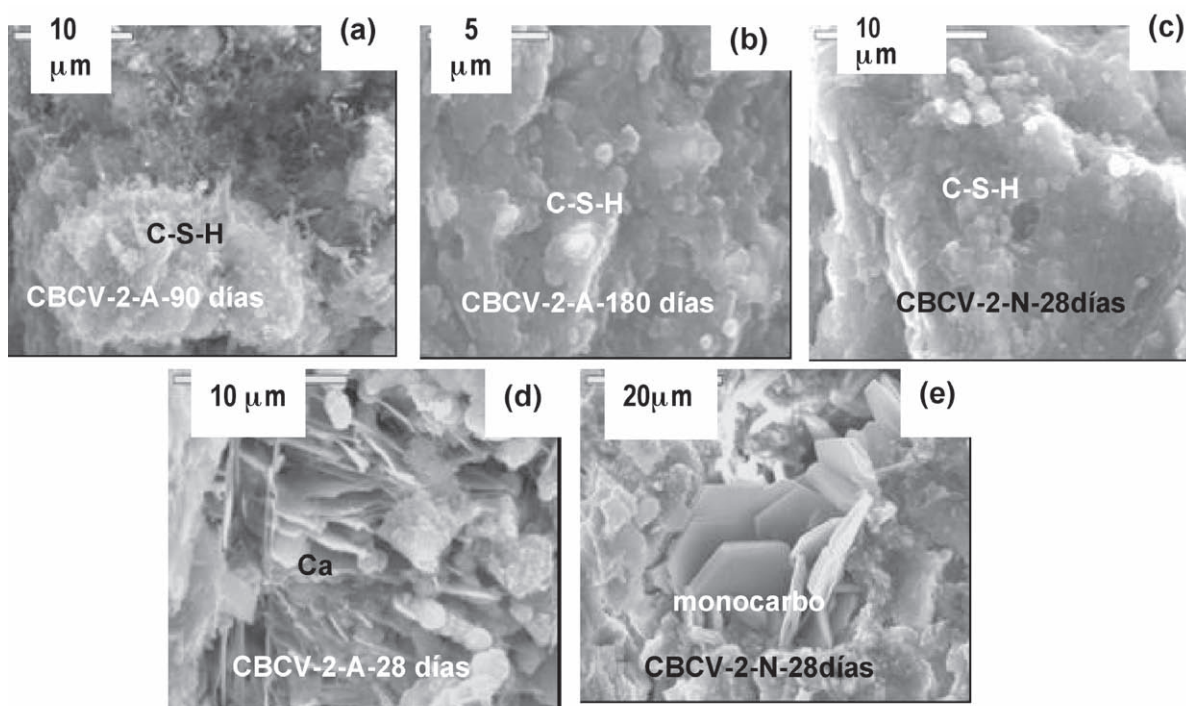
3.2.2 Productos de hidratación de las pastas de CBCV-2-A y CBCV-2-N

Las morfologías de los principales productos de hidratación de las pastas de los cementos CBCV-2-A y CBCV-2-N curados durante 180 días se pueden ver en la Figura 5.

En el caso del CBCV-2-A hidratado durante 90 días, las partículas de composición cercana al gel C-S-H son fibrosas, (Figura 5 (a)), y se transforman con el tiempo de envejecimiento en densos agregados de morfología globular (Figura 5 (b)). Esta transformación no se produce en el caso del cemento CBCV-2-N, donde el gel C-S-H se observa en forma de densos agregados de morfología globular ya desde los 28 días de hidratación (Figura 5 (c)).

Láminas finas ricas en Ca se detectan principalmente en el caso del CBCV-2-A a los 28 días (Figura 5 (d)), y pueden representar mezcla de gel C-S-H y portlandita, que no se puede diferenciar por los métodos convencionales de microscopía de transmisión o de barrido (18-20). En el caso del CBCV-2-N, no se detectan láminas de portlandita a ninguna edad de hidratación. Esta falta de portlandita está de acuerdo con los datos de difracción de rayos X de la Figura 1; probablemente, el Ca precipita en forma de fases ricas en dicho elemento como las de tipo AFm ($\text{C}_4\text{As}, \text{CHx}$), en lugar de portlandita.

Figura 5.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las pastas hidratadas de CBCV-2-A y CBCV-2-N.



Placas hexagonales localizadas principalmente en los poros del CBCV-2-N (Figura 5 (e)), tienen unos valores de relación atómica de Al/Ca de 0.5 y 0 de Si/Ca (valores teóricos de la composición de las fases de tipo AFm).

Los contenidos de S/Ca están por debajo de 0.25, lo que sugiere una composición parecida a la del mono-carboaluminato de calcio hidratado $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}]_2\text{CO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Además de Ca y Si, el gel C-S-H contiene cantidades considerables de Al, Fe y otros elementos. La composición media (relativa al Ca) del gel en función del tiempo de hidratación y del tipo de cemento se recoge en la Tabla 3.

Respecto al tiempo de hidratación, las variaciones de la composición media elemental del gel C-S-H del cemento CBCV-2-A son menos evidentes que las que se producen en el caso del cemento CBNCV-2-N. En este cemento CBCV-2-N, una marcada disminución de la relación Na/Ca (de 0.11 a 0.022) se produce entre 28 y 180 días de hidratación; la relación Si/Ca aumenta de 0.63 a 0.75; En el caso de los valores de Mg/Ca, su dispersión hace imposible establecer cualquier conclusión.

Para una determinada edad de hidratación, el gel C-S-H de cemento CBCV-2-N tiene las siguientes características diferenciadas del gel del cemento CBCV-2-A: Las relaciones Na/Ca y Si/Ca son mayores, mientras que las de S/Ca, Al/Ca and Fe/Ca son menores. El valor de la relación media de Al/Ca del gel

del cemento CBCV-2-A es cercana a 0.2 y a 0.13 en el caso del CBCV-2-N. Esta relación baja de Al/Ca puede ser debida a su liberación e incorporación en las fases tipo AFm de la Figura 5e.

El aumento de fases AFm fue observado también por Love y col. (18) en pastas activadas alcalinamente de cemento portland blanco con 20% de metakaolín.

En cualquier caso, nuestras relaciones Al/Ca son considerablemente mayores que las correspondientes al gel C-S-H de cemento portland (Al/Ca = 0.07) (15-17, 19), y cercanas a las del gel formado durante la hidratación de cemento portland con adiciones de escoria (0.2) (20-22).

El Al sustituye al Si en las cadenas del gel, sin embargo, en nuestro caso, además de Al, el Fe también sustituye al Si, como se puede deducir de la Figura 6, donde una correlación lineal inversa se establece cuando se cruzan los valores de Al+Fe vs Si. Esta correlación es general y extensiva a todos los microanálisis del gel C-S-H independientemente del tipo de cemento y de la edad de hidratación.

Como se puede ver en la Tabla 3, el máximo de sustitución de Si por Al+Fe es 33% y 21%, para el CBCV-2-A y CBCV-2-N, respectivamente. Estos resultados se encuentran entre los mencionados en la bibliografía (18, 20, 22, 23), teniendo en cuenta que en nuestro caso además del Al, el Fe juega un papel importante.

Tabla 3.- Relaciones atómicas medias relativas al Ca, (Al+Fe)/(Si+Al+Fe), longitud de cadena media (LCM) del gel C-S-H y resistencia a compresión.

	Si	Al	Fe	S	Na	K	Mg	(Al+Fe)/ (Si+Al+Fe)	LCM	Rc (MPa)
CBCV-2-A (30 análisis por EDX)										
28 días	0.52 (1)	0.22(6)	0.044 (30)	0.053 (14)	0.014 (10)	0.020 (13)	0.092 (91)	0.33	13	17
90 días	0.63 (8)	0.17 (7)	0.027 (12)	0.060 (18)	0.017 (11)	0.010 (2)	0.033 (22)	0.23	9	23
180 días	0.57 (10)	0.22 (6)	0.021 (12)	0.050 (22)	0.015 (12)	0.011 (3)	0.024 (14)	0.29	12	26
CBCV-2-N (30 análisis por EDX)										
28 días	0.63 (10)	0.13 (6)	0.019 (5)	0.009 (4)	0.11 (6)	0.016 (2)	0.027 (26)	0.19	8	19
90 días	0.62 (5)	0.15 (6)	0.017 (9)	0.015 (10)	0.058 (28)	0.012 (4)	0.014 (1)	0.21	8	19
180 días	0.75 (2)	0.11 (3)	0.016 (8)	0.017 (2)	0.022 (5)	0.009 (3)	0.026 (3)	0.14	6	19

Las desviaciones Standard sobre los dígitos finales están entre paréntesis
LCM = longitud de cadena media, calculada según datos de Love y col. (21).

Love y col. (18) estudiaron la microestructura y composición de pastas activadas en agua y alcalinamente de cemento portland blanco con 20% de metakaolin (MK) por medio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y microscopía de transmisión de electrones. Los resultados mostraron que para elevado grado de reacción del MK en ambas pastas a 28 días, las cadenas del gel C-S-H eran largas y con importantes cantidades de Al que sustituían al Si en los "bridging sites". En el caso de las pastas activadas en agua, la estructura del gel C-S-H se ajustaba a los modelos de tobermorita/jennita (T/J) y tobermorita/hidróxido cálcico (T/CH), mientras que el gel de las pastas activadas alcalinamente sólo se ajustaba al modelo T/CH. La mayor sustitución de Si por Al se alcanzaba en el caso de las pastas activadas alcalinamente: 34% vs 24% para las pastas activadas con agua.

Ellos encontraron una correlación lineal directa entre el grado de polimerización de las cadenas y el Al sustituido. Así, la longitud media de la cadena (LMC) fue de 15.7 y 11.0 para un 34% y 24% de Al/Si sustitución.

En nuestro caso, se ha intentado estimar las variaciones de la LMC del gel C-S-H en base a los resultados de la Tabla 2 de Love y col. (18). Si los valores de la LMC se cruzan con los de Al/Si se obtiene la siguiente regresión lineal.

$$LMC = 40.3(Al/Si) - 0.12 \quad (R = 0.87) \quad [1]$$

Según esta ecuación y nuestros valores de $(Al+Fe)/(Si+Al+Fe)$ se ha estimado la longitud media de la cadena (LMC), que junto con los valores de resistencia a compresión se incluyen en la Tabla 3. En general, los valores de la LMC son más bajos para el cemento CBCV-2-N. No hay una correlación entre los valores de la LMC del gel C-S-H y los valores de resistencia a compresión. Creemos que otros parámetros microestructurales, o de empaquetamiento del gel podrían relacionarse mejor que la LMC con la resistencia a compresión (25).

Faucon y col. (23), basándose en una estructura del gel semejante a la smectita: tetrahedral-octahedral-tetrahedral (Te - Oc - Te), donde las cadenas lineales de tetrahedros (Te) de SiO_2 se asocian a pseudo-octaedros

de CaO (como la estructura de la tobermorita), demostraron que la incorporación del Al en las cadenas depende de la relación Ca/Si. Así, dos estructuras llamadas C-S-Ha y C-S-Hb se forman para una baja (0.66) y alta (1.5) relación Ca/Si. En el caso de C-S-Ha, el Al sustituye al Si no en las posiciones puente de las cadenas lineales de silicatos tetraédricos, cuando la relación $Al(IV)/[Si + A(IV)]$ es más baja de 0.22. Para valores de $Al(IV)/[Si + A(IV)]$ mayores de 0.22, se produce una redistribución del Al entre posiciones puente y no puente.

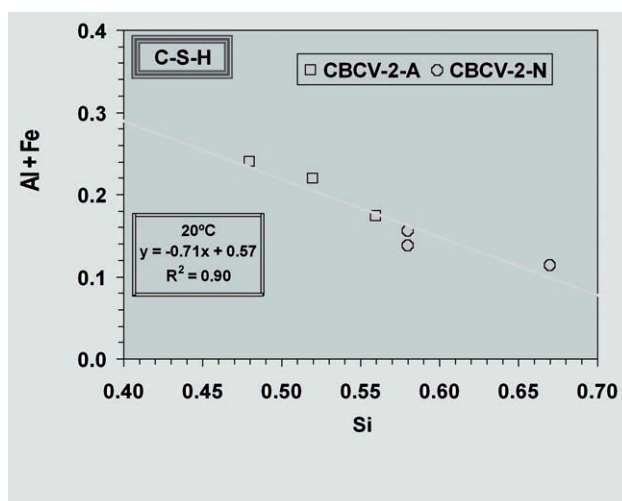
Cuando la relación Ca/Si es alta, la posición del Al en los tetraedros que no son puente es inestable provocando la ruptura de las cadenas y la estructura del gel C-S-Ha se convierte en la estructura C-S-Hb; las posiciones puente son preferentes para sustituir el Si por el Al. Se observa una progresiva sustitución del Ca por Al en los sitios octaédricos. En el caso de dímeros, no hay sustitución de Si pero si de Ca en el espacio interlaminar y en los sitios octaédricos. Estas sustituciones son limitadas si se comparan con las de Si. La cantidad de Al incorporada al gel C-S-H aumenta con la longitud de las cadenas.

En nuestro caso no es posible saber el grado de coordinación del Al, pero la sustitución del Si por Al+Fe deducida de la Figura 6, indica una coordinación tetraédrica.

Según Sun y col. (24), el grado de polimerización de las cadenas de aluminosilicatos tipo drierkette aumenta cuando aumenta la relación $Al/(Si+Al)$. A medida que el Al entra en las posiciones tetraédricas puente va enlazando cadenas de aluminosilicatos que están desconectadas -de más bajo contenido en Al. La cantidad máxima total de la relación $Al/(Si+Al)$ en el gel C-S-H es entorno al 23%.

Respecto a la posición del Na, es interesante mencionar que las muestras preparadas por Sun y col. (24) tienen cantidades significantes de Na, que no pueden ser removidas por lavado con agua. Esto indica que el Na juega un papel importante como neutralizante de carga en el gel. El Na más móvil se incorpora en lugares superficiales y también en sitios más fuertemente enlazados como en la interlámina. En nuestro caso, la disminución

Figura 6.- Relaciones atómicas Al+Fe vs Si calculadas a partir de los microanálisis puntuales del gel C-S-H del cemento hidratado CBCV-2-A y CBCV-2-N (Tabla 3).



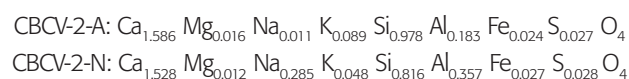
de Na con el tiempo de hidratación (producida en el gel del cemento activado alcalinamente (CBCV-2-N)) podría ser explicada si el Na se encuentra en la superficie de las partículas del gel.

Respecto a la posición del Al y del Fe en las cadenas de silicato, no es posible concluir si el sustituyen al Si solo en los tetraedros puente, en los emparejados o en ambos como Faucon y col. explicaron (23). Para esto se necesitan hacer estudios de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si y ^{27}Al , que esperamos emprender próximamente.

Para la incorporación del S en el gel C-S-H, se pueden aplicar las mismas consideraciones que en el caso del gel del cemento portland: Según Famy y col. (16), S es adsorbido como $\text{SO}_4^{=}$ y no enlazado químicamente, necesitando Ca^{2+} para equilibrar la carga negativa; sin embargo, Taylor (15) y Richardson y Groves (17) consideraron que el S en el gel proviene de las fases AFm y Aft que están íntimamente mezcladas junto con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y las láminas de tobermorita. En cualquier caso, si el S se adsorbe como $\text{SO}_4^{=}$, su liberación a la fase acuosa de los poros puede jugar un papel muy importante en la formación de etringita diferida.

4. Conclusiones

- Se detectan grandes placas de composición de la belita en los cementos anhidros CBCV-2-A y CBCV-2-N, en los que Na, K, Mg, Al, Fe y S se incorporan según las siguientes formulas unitarias:



- A diferencia del gel C-S-H del cemento portland hidratado, el gel de estos cementos belíticos contiene además de Si y Ca, otros elementos como: Al, Fe, Na, K, S y Mg en grandes proporciones.
- Se producen sustituciones de Si por Al y Fe.
- El alto contenido en Al favorece una composición del gel cercana a la de la tobermorita sustituida por aluminio.
- Teniendo en cuenta la relación atómica $(\text{Al}+\text{Fe})/(\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe})$, el máximo de sustitución de Si por Al y Fe ha sido 33% y 21% para los cementos CBCV-2-A y CBCV-2-N, respectivamente.
- Según estos datos y la ecuación de regresión de la Tabla 2 de la referencia 21, los valores de longitud de cadena media del gel C-S-H son 13 y 8 para los cementos CBCV-2-A y CBCV-2-N, respectivamente.
- No hay una correlación clara entre los valores de la LMC y de resistencia mecánica a compresión. Creemos que otros factores como el empaquetamiento, densidad y área superficial del gel podrían estar más relacionados con la resistencia a compresión.
- La baja relación Al/Ca del gel C-S-H del cemento CBCV-2-N (0.13) en comparación con la del gel del cemento CBCV-2-A (0.20) podría ser atribuida a su liberación e incorporación en las fases tipo AFm; La mayor relación Si/Ca observada en el gel del cemento CBCV-2-N podría ser debida a la más baja sustitución de Si por Al y Fe.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación por parte del Ministerio de Ciencia y Tecnología mediante la concesión del proyecto (MAT 2002-04023-CO1-CO2-CO3) para la realización de estos trabajos; así como a la Central Térmica de Cers (Cataluña) por el suministro de la Ceniza Volante.



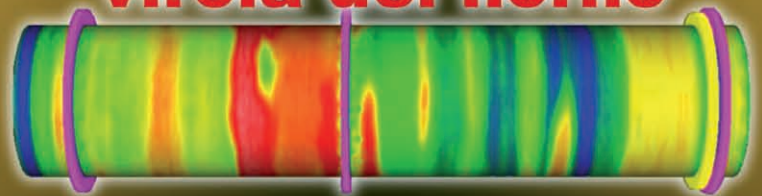
1. A. Guerrero, S. Goñi, I. Campillo and A. Moragues, "Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters". *Environ. Sci. and Technol.* 38 [11], 3209-3213 (2004).
2. S. Goñi Elizalde, A. Guerrero Bustos, A. Moragues Terradas, M.F. Tallafigo Vidal, I. Campillo Santos, J. Sánchez Dolado, and A. Porro Fernández, "New belite cement clinkers from fly ash of coal combustion of high Ca content". Spanish Patent ES2199059 (2005).
3. S. Goñi, A. Guerrero and M.P. Lorenzo, "Microscopy study of belite phases obtained from coal fly ash class C: Influence of heating". In *Proceedings of 10th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, Pasley, (ed. by J.J. Hughes, A.B. Leslie and J.A. Walsh), University of Pasley, Scotland (2005).
4. A. Guerrero, S. Goñi, A. Moragues, and J.S. Dolado, J.S. "Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash" *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (7), 1845-1853 (2005).
5. S. Goñi and A. Guerrero, "Influence of coal fly ash class C alkaline hydrothermal activation on belite cement hydration. Surface area and pore-size distribution study" Abstract CD-ROM of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, QC, Canada, July 8–13, 2007.
6. A.K. Chatterjee, "High belite cements-present status and future technological options: Part I". *Cem. Concr. Res.* 26 [8], 1213-1225 (1996).
7. A.K. Chatterjee, "Future technological options: Part II". *Cem. Concr. Res.* 26 [8], 1227-1237 (1996).
8. D. Herfort, A.S. Holmboe, U. Costa, E. Gotti, and S. Grundvig, "High strength, low energy cement based on belite rich clinker". In *Proceedings of the 8th Euroseminar on Microscopy in Building Materials*, Athens, September 4-7, pp 139-146 (2001).
9. S-H. Guo, H-T Zhang, L. Zhen, W-S. Zhang, and Y-M Chen, "The formation and performance of high belite cement clinker with different interstitial phase content". In *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC) "Cement's Contribution to the Development in the 21st Century"*, (ed. by G. Grieve and G. Owens), pp. 1027-1034 (2003). Durban, South Africa.
10. E. Gartner, "Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements". *Cem. Concr. Res.* 34, 1489-1498 (2004).
11. A. Guerrero and S. Goñi, "Long term durability of High Coal Fly Ash Belite Cement-Mortar exposed to sulphate attack at 40°C Abstract CD-ROM of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, QC, Canada, July 8–13, 2007
12. S. Goñi and A. Guerrero, "Efficiency of fly ash belite cement and zeolite matrices for immobilizing cesium". *J. Hazard. Mater* 137 [3], 1608-1617 (2006).
13. H.F.W. Taylor, "Hydrated aluminate, ferrite and sulphate phases in cement chemistry (ed. by H.F.W. Taylor), pp 167-198 (1992). Academic Press, London.
14. C. Röbller and J. Stark, "Limited-dose Electron Microscopy reveals the crystallinity of fibrous C-S-H phases", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2), 627-632 (2006).
15. Harry F. W. Taylor, "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel". *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [6] 464-67 (1986).
16. C. Famy, A.R. Brough and H.F.W. Taylor, "The C-S-H Gel of Portland cement mortars: Part I. The interpretation of Energy-Dispersive X-Ray Microanalyses from Scanning Electron Microscopy, with some observations on C-S-H, AFm and AFt phase compositions". *Cem. Concr. Res.* 33, 1389-1398 (2003).
17. I.G. Richardson and G.W. Groves, "Microstructure and microanalysis of hardened ordinary portland cement pastes". *J. Mater. Sci.* 28, 265-277(1993).

18. C.A. Love, I.G. Richardson, A.R. Brough, "Composition and Structure of C-S-H in White Portland Cement – 20% Metakaolin Pastes Hydrated at 25°C", Cem. Concr. Res. 37 109-117 (2007).
19. I.G. Richardson and G.W. Groves, "The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes". Cem. Concr. Res. 23, 131-138 (1993).
20. I.G. Richardson, "Tobermorite/Jennite-and Tobermorite/ Calcium Hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, portland cement, and blends of portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume". Cem. Concr. Res. 34, 1733-1777 (2004).
21. I.G. Richardson, A.R. Brough, R. Brydson, G.W. Groves and C.M. Dobson, "Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gel as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS". J. Am. Ceram. Soc. 76 (9), 2285-88 (1993).
22. S.D. Wang and K.L. Scrivener, " ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag", Cem. Concr. Res. 33, 769-774 (2003).
23. P. Faucon, A. Delagrave, J.C. Petit, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni, "Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) Depending on their Ca/Si Ratio", J. Phys. Chem. B 103 7796-7802 (1999).
24. G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick, "The Role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and Compositional Results for Precipitated Samples", Cem. Concr. Res. 36 18-29 (2006).
25. S. Goñi, A. Guerrero and J.S. Dolado, "Class C fly ash belite cements. Modifications of the C-S-H gel and mechanical strength provoked by the alkaline hydrothermal activation of fly ash". Cem. Concr. Res. (in press).

MONITORIZACIÓN de la TEMPERATURA

para

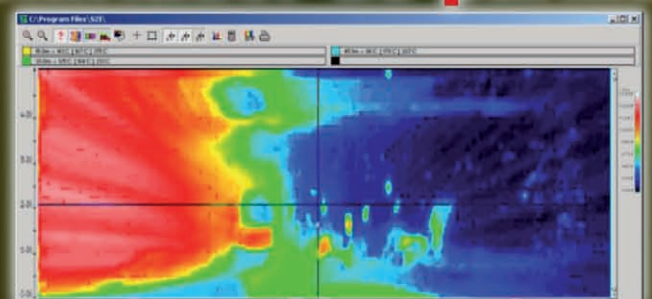
virola del horno



zona de combustión



enfriador de parilla



www.hgh.fr

HGH Systèmes Infrarouges

ZAC de la sablière - 10 Rue Maryse Bastié

91430 IGNY - FRANCE

Tel. : +33 1 69 35 47 70

Fax : +33 1 69 35 47 80

Email : hgh@hgh.fr